

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-280707

⑬ Int. Cl. 1

C 08 F 10/06  
4/64

識別記号

MFG  
101

庁内整理番号

8319-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 プロパンの単独重合体および共重合体をチーグラー-ナッタ触媒系を用いて製造する方法

⑯ 特願 昭63-98495

⑰ 出願 昭63(1988)4月22日

優先権主張 ⑮ 1987年4月25日 ⑯ 西ドイツ (DE) ⑰ P 3713943.6

⑯ 発明者 ユルゲン、ケルト ドイツ連邦共和国、6719、カールスベルク、ヴァツテンハイマー、シュトライセ、15

⑯ 出願人 ピーエーエスエフ ア ドイツ連邦共和国、6700、ルードウイツヒスハーフエン、  
クチエンゲゼルシャフト カール・ボツシュ・ストライセ、38⑯ 代理人 弁理士 田代 熊治  
最終頁に続く

## 明細書

## (3) 式:

## 1 発明の名称

プロパンの単独重合体および共重合体をチーグラー-ナッタ触媒系を用いて製造する方法

## 2 特許請求の範囲

1. プロパンの単独重合体ならびに他のC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>- $\alpha$ -モノオレフィンの従量を有するプロパンの共重合体を、1つの単量体ないしは複数の単量体を20~160℃の温度および1~100バールの圧力で、

(1) 微粒状成形珪酸ゲルを基礎としつチタンとともにマグネシウム、塩素およびベンゾールカルボン酸誘導体を含有するチタン成分、

## (2) 式:

Al R<sub>3</sub>

[式中、

Rは8個以下の炭素原子を有するアルキル基を表わす]で示されるアルミニウム成分、および

R<sub>1</sub> Si(OR<sub>2</sub>)<sub>3-n</sub>

[式中、

R<sub>1</sub>は飽和-脂肪族および/または芳香族の性質の16個以下の炭素原子を有する炭化水素基を表わし、R<sub>2</sub>は15個以下の炭素原子を有するアルキル基を表わし、

nは0~3の数を表わす]で示されるシリコン成分(但し、チタン成分(1)からのチタン:アルミニウム成分(2)からのアルミニウムの原子比は1:10~1:800でありかつアルミニウム成分(2):シリコン成分(3)のモル比は1:0.03~1:0.8であるものとする)からなるチーグラー-ナッタ触媒系を用いて重合させることによって製造する方法において、差当たり

(1.1) 第1工程で(1)担体材料を、(1a)1~1000μmの粒径、0.3~3cm<sup>3</sup>/gの孔隙率および100~1000m<sup>2</sup>/gの表面

積を有しあつ式:  $S_iO_aAl_iO$ 。[式中、 $a$ は0~2の範囲内の数を表わす]を有する微粒状珪酸ゲル、(1b)式:  $MgR^aR^b$  [式中、 $R^a$ および $R^b$ は $C_1\sim C_{10}$ -アルキル基を表わす]で示されるマグネシウム有機化合物および(1c)式:  $C_1Z$  [式中、 $Z$ は $C_1$ または $H$ を表わす]で示されるガス状塩素化剤から、まず

(1.1.1) 第1の副工程で微粒状珪酸ゲル(1a)およびマグネシウム有機化合物(1b)を液状の不活性炭化水素中で絶えず混合しながら室温で一緒にし、その際量的に珪酸ゲル(1a)の珪素10モル部に対してマグネシウム有機化合物(1b)1~10モル部を使用し、かつ一緒にしたもの20~140℃の範囲内の温度で0.5~5時間保持し、次に

(1.1.2) 第2の副工程でガス状塩素化剤(1c)を絶えず混合しながら-20~+80℃の範囲内の温度で第1の副工程で得られたものの中に導入し、その際量的にマグネシウム

モル部に対してアルカノール(II)1~5モル部を使用し、かつ一緒にしたもの20~140℃の範囲内の温度で0.5~5時間保持し、引続き

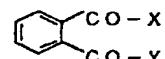
(1.2.2) 第2の副工程で四塩化チタン(III)を第1の副工程で生じる反応混合物中に絶えず混合しながら室温で導入し、その際量的に担体材料(1)のマグネシウム1モル部に対して四塩化チタン(III)2~20モル部を使用し、かつ一緒にしたもの10~150℃の範囲内の温度で0.5~5時間保持し、この場合、生じる固体相の中間生成物を液相の分離下に単離し、

但し、少なくとも副工程(1.2.1)~(1.2.2)の経過中にフタル酸誘導体(IV)を導入し、その際量的に担体材料(1)のマグネシウム1モル部に対してフタル酸誘導体(IV)0.01~1モル部を使用するようにして製造し、次に

(1.3) 第3工程で第2工程により得られた

有機化合物(1b)1モル部に対して塩素化剤(1c)2~40モル部を使用し、全部を前記範囲内の温度で0.5~5時間放置し、この場合生じる固体相の生成物、すなわち担体材料(1)を液相の分離下に単離するようにして製造し、その上、

(1.2) 第2工程で固体相の中間生成物を、(I)第1工程で得られた担体材料、(II)  $C_1\sim C_{10}$ -アルカノール、(III)四塩化チタンおよび(IV)式:



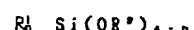
[式中、XおよびYは共通に酸素原子を表わすか、またはXならびにYは塩素原子または $C_1\sim C_{10}$ -アルコキシ基を表わす]で示されるフタル酸誘導体から、まず

(1.2.1) 第1の副工程で担体材料(1)およびアルカノール(II)を液状の不活性炭化水素中で絶えず混合しながら室温で一緒にし、その際量的に担体材料(1)のマグネシウム1

固体相の中間生成物を100~150℃の範囲内の温度で0.2~5時間で四塩化チタンまたは四塩化チタンとエチルベンゾールとの混合物(但し、エチルベンゾールの重量分は四塩化チタンに対して少なくとも10%である)を用いて1工程もしくは数工程でまたは連続的に抽出し、その際量的に第2工程で得られた固体相の中間生成物10重量部に対して全部で抽出剤10~1000重量部を使用し、最後に

(1.4) 第4工程で第3工程により生成された固体相の生成物を、炭化水素が実際に四塩化チタンをもはや吸収しなくなるまで液状の不活性炭化水素で洗浄し、こうしてチタン成分を得ることにより、得られるものをチタン成分(1)として使用することを特徴とする、プロパンの単独重合体および共重合体をチグラー-ナッタ触媒系を用いて製造する方法。

2. シラン成分(3)が式:



[式中、

$R'$ はフェニル基または $C_1 \sim C_4$ -アルキルフェニル基を表わし、

$R'$ は4個以下の炭素原子を有するアルキル基を表わし、

$n$ は1または2の数を表わす]で示されるものであるような触媒系を使用する、請求項1記載の方法。

3. シラン成分(3)が式:



[式中、

$R'$ はメチル-フェニル基またはエチル-フェニル基を表わし、

$R'$ はメチル基またはエチル基を表わし、

$n$ は1または2の数を表わす]で示されるものであるような触媒系を使用する、請求項2記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、プロパンの単独重合体ならびに他

$R'$ は15個以下、特に8個以下、殊に4個以下の炭素原子を有するアルキル基を表わし、

$n$ は0~3、特に0~2、殊に1の数を表わす]で示されるシラン成分(但し、チタン成分(1)からのチタン:アルミニウム成分(2)からのアルミニウムの原子比は1:10~1:800、殊に1:20~1:200でありかつアルミニウム成分(2):シラン成分(3)のモル比は1:0.03~1:0.8、殊に1:0.05~1:0.5であるものとする)からなるチーグラー-ナッタ触媒系を用いて重合、殊に乾燥重合させることによって製造する方法に関する。

従来の技術

この種の重合法は、公知であり:その比較可能な別の方法に対する特殊性は、触媒系を特別に形成させることにあり、この場合当面の場合の原型としては、欧州特許出願公開第0014523号明細書、同第0045977号明細書、同第0171200号明細書および同第0195497号明細書ならびに英国特許第2101

の $C_1 \sim C_4$ 、殊に $C_1 \sim C_4$ -モノオレフィンの從属基を有するプロパンの共重合体を、1つの単量体ないしは複数の単量体を20~160℃、殊に50~120℃の温度および1~100バール、殊に20~70バールの圧力で、(1)微粒状成形硅酸ゲルを基礎としつつチタンとともにマグネシウム、増添およびベンゾールカルボン酸誘導体を含有するチタン成分、(2)式:



[式中、

$R$ は8個以下、殊に4個以下の炭素原子を有するアルキル基を表わす]で示されるアルミニウム成分、および

(3)式:



[式中、

$R'$ は飽和-脂肪族および/または芳香族の性質の16個以下、特に10個以下の炭素原子を有する炭化水素基を表わし、

609号明細書および同第2101611号明細書から公知の方法を擧げることができる。

触媒系を特別に形成させることは、特定の目的を達成させるために、例えば次のように行なわれる:

触媒系は、容易に製造可能でなければならず、かつできるだけ大きいアイソタクチック分を含有させるために重合体の高い収量を生じなければならない。更に、触媒系は、例えば单一の粒径および/または微粒子分の減少および/または高い島重合の意味において特別の形態学的性質を有する重合体を製造しなければならない。また、重合体系の支配、重合体の後処理および/または重合体の加工のとて重要な前記パラメーターとともに、重合体のハロゲン含量が低いことは、特に腐食の問題に関連して重要なことであり、このことは、重合体の収量を上昇させることおよび/またはできるだけ僅かなハロゲンを含有する触媒系によって達成することができる。

数多くの前記目的は、公知技術水準によれば、極めて費用のかかる方法を用いてのみ達成することができるか、または別の目的を軽視する場合に達成することができる。

すなわち、例えば欧洲特許出願公開第0045977号明細書には、“活性”  $WCl_6$ 、  $TiCl_4$  およびフタル酸誘導体からなる1つの触媒系が記載されている。しかし、成形担体材料としての珪酸ゲルを用いた場合には、触媒系の生産性は、あまり満足なものではなく；また、重合体の塩素含量は、比較的高い。

欧洲特許出願公開第0014523号明細書および同第0171200号明細書ならびに英國特許第2101609号明細書および同第2101611号明細書には、チタン成分が固体の無機酸化物を有機マグネシウム化合物、ルイス塩基および四塩化チタンで処理することによって得られる触媒系が記載されており、この場合には、付加的に四塩化チタンではないハロゲン化剤および／または硼素、アルミニウム、珪素

得ることである。

#### 課題を解決するための手段

課された課題は、定義された方法で(1a)一定の微粒状珪酸ゲル、(1b)一定のマグネシウム有機化合物および(1c)一定のガス状塩素化剤から得られたものである(1)特別の担体材料、ならびに(2)一定のアルカノール、(3)四塩化チタンならびに(4)特別に選択されたフタル酸誘導体から特殊な方法で得られたチタン成分(1)を含有する触媒系で解決することができるが見い出された。

それに応じて、本発明の対象は、プロパンの単独重合体ならびに他の  $C_2 \sim C_{10}$  、特に  $C_2 \sim C_6$  - $\alpha$ -モノオレフィンの従属基を有するプロパンの共重合体を、1つの単體ないしは複数の単體を  $20 \sim 160^{\circ}\text{C}$  、特に  $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$  の温度および  $1 \sim 100$  バール、特に  $20 \sim 70$  バールの圧力で、

(1) 微粒状成形珪酸ゲルを基礎としあつチタンとともにマグネシウム、塩素およびベンゾー

もしくは銀の金属の有機化合物または三ハロゲン化硼素またはハロゲン原子含有硼素を使用しなければならない。費用がかかり時間もかかる製造法にも拘らず、相応する触媒系の生産性は、不満足なものである。

欧洲特許出願公開第0195497号明細書には、チタン成分が  $SiO_2$  を有機  $Mg$ -化合物、アルコール、ルイス塩基および  $TiCl_4$  で処理することによって得られる触媒系が記載されている。この触媒系の場合にも生産性は僅かである。

従って、公知方法は、望みが未解決のままであり、殊にこのことは、同時に高いアイソタクチシティおよび良好な形態の際に重合体の良好な生産性および僅かな塩素含量に関連する。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明の課題は、すなわち公知技術の方法に比して良好な生産性で同時に僅かな塩素含量、高いアイソタクチシティおよび良好な形態を有する重合体を生じることができるチタン成分を

ルカルボン酸誘導体を含有するチタン成分、

(2) 式：

$Al R_3$

[式中、

$R$  は 8 個以下、特に 4 個以下の炭素原子を有するアルキル基を表わす] で示されるアルミニウム成分、および

(3) 式：

$R' Si(O R')_3 \dots$

[式中、

$R'$  は飽和-脂肪族および／または芳香族の性質の 16 個以下、特に 10 個以下の炭素原子を有する炭化水素基を表わし、

$R''$  は 15 個以下、特に 8 個以下、特に 4 個以下の炭素原子を有するアルキル基を表わし、

$n$  は  $0 \sim 3$  、特に  $0 \sim 2$  、特に 1 の数を表わす] で示されるシラン成分(但し、チタン成分(1)からのチタン：アルミニウム成分(2)からのアルミニウムの原子比は  $1 : 10 \sim 1 : 800$  、特に  $1 : 20 \sim 1 : 200$  でありかつアル

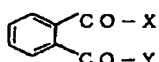
ミニウム成分(2)：シラン成分(3)のモル比は1:0.03～1:0.8、殊に1:0.05～1:0.5であるものとする)からなるチーグラー-ナック触媒系を用いて重合、殊に乾燥相重合させることによって製造する方法である。

本発明による方法は、範囲たり。

(1.1) 第1工程で(I)担体材料を、(Ia)1～1000μm、殊に10～400μmの粒径、0.3～3cm<sup>2</sup>/g、殊に1～2.5cm<sup>2</sup>/gの孔隙率および100～1000m<sup>2</sup>/g、殊に200～400m<sup>2</sup>/gの表面積を有しあつ式：S = O<sub>a</sub>·A<sub>1</sub>·O<sub>a</sub>、[式中、aは0～2の範囲内、殊に0～0.5の数を表わす]を有する微粒状珪酸ゲル、(Ib)式：MgR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>、[式中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>、特にC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>-アルキル基を表わす]で示されるマグネシウム有機化合物および(Ic)式：C<sub>1</sub>Z、[式中、ZはC<sub>1</sub>またはH、特にHを表わす]で示されるガス状塩素化剤から、まず

(1.1.1) 第1の副工程で微粒状珪酸ゲル(I)

(1.2) 第2工程で固体相中間生成物を、(I)第1工程で得られた担体材料、(II)C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>-アルカノール、殊にエタノール、(III)四塩化チタンおよび(IV)式：



[式中、XおよびYは共通に酸素原子を表わすか、またはXならびにYは塩素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>、特にC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>-アルコキシ基、殊にブトキシ基を表わす]で示されるフタル酸誘導体から、まず

(1.2.1) 第1の副工程で担体材料(I)およびアルカノール(II)を液状の不活性炭化水素、殊にアルカン中で絶えず混合しながら室温で一緒にし、その際的担体材料(I)のマグネシウム1モル部に対してアルカノール(II)1～5モル部、殊に2.5～3.5モル部を使用し、かつ一緒にしたものを20～140℃の範囲内、殊に70～90℃の温度で0.5～5時間、殊に1～2時間保持し、引続

a) およびマグネシウム有機化合物(Ib)を液状の不活性炭化水素、殊にアルカン中で絶えず混合しながら室温で一緒にし、その際的珪酸ゲル(Ia)の珪素1.0モル部に対してマグネシウム有機化合物(Ib)1～1.0モル部、殊に1.5～4モル部を使用し、かつ一緒にしたものを作成する20～140℃の範囲内、殊に60～90℃の温度で0.5～5時間、殊に1～2時間保持し、次に

(1.1.2) 第2の副工程でガス状塩素化剤(Ic)を絶えず混合しながら-20～+80℃の範囲内、殊に0～+20℃の温度で第1の副工程で得られたものに導入し、その際的マグネシウム有機化合物(Ib)1モル部に対して塩素化剤(Ic)2～40モル部、殊に10～20モル部を使用し、全部を前記範囲内の温度で0.5～5時間、0.5～1時間放置し、この場合生じる固体相生成物、すなわち担体材料(I)を液相の分離下に単離するようにして製造し、その上、

(1.2.2) 第2の副工程で四塩化チタン(III)を第1の副工程で生じる反応混合物中に絶えず混合しながら室温で導入し、その際的担体材料(I)のマグネシウム1モル部に対して四塩化チタン(III)2～20モル部、殊に4～8モル部を使用し、かつ一緒にしたものを10～150℃の範囲内、殊に90～120℃の温度に0.5～5時間、殊に1～2時間保持し、この場合生じる固体相の中間生成物を液相の分離下に単離し、

但し、少なくとも副工程(1.2.1)～(1.2.2)の経過中にフタル酸誘導体(IV)を導入し、その際的担体材料(I)のマグネシウム1モル部に対してフタル酸誘導体(IV)0.01～1モル部、特に0.1～0.4モル部、殊に0.25～0.30モル部を使用するようにして製造し、次に

(1.3) 第3工程で第2工程により得られた固体相の中間生成物を100～150℃の範囲内、殊に115～135℃の温度で0.2～5時間、

殊に1.5~3時間で四塩化チタンまたは四塩化チタンとエチルベンゾールとの混合物(但し、エチルベンゾールの重量分は四塩化チタンに対して少なくとも10重量%、殊に少なくとも20重量%である)を用いて1工程もしくは数工程でまたは連続的に抽出し、その際最終的に第2工程で得られた固体相の中間生成物10重量部に対して全部で抽出剤10~1000重量部、特に20~800重量部、殊に150~300重量部を使用し、最後に

(1.4) 第4工程で第3工程により生成された固体相の生成物を、炭化水素が実際に四塩化チタンをもはや吸収しなくなるまで液状の不活性炭化水素、特にアルカンで洗浄し、こうしてチタン成分(1)を得ることにより、得られるものをチタン成分(1)として使用することを特徴とする。

本発明による方法は、シラン成分(3)が式：  
R<sub>2</sub>Si(OR')<sub>2</sub>...

[式中、

ことについての詳細な記載は、割愛することにする。

また、本発明による方法の場合、重合体の分子量を、関連せる常法によって、例えば特に水素のような調整剤を用いて制御することができるることは、完璧を期するために述べることができます。

このことが新規触媒系の物質の側に関連することは、詳細には次のように述べることができます：

(1) チタン成分を製造するために使用すべき小部分の珪酸ゲル(Ia)は、一般にアルミニウム珪酸塩または特に二酸化珪素であり；重要なことは、それが必要とされる性質を有することにある。所定の摘要に相応して市場で入手することができる、担体材料に関連せる常用の珪酸ゲルが十分に好適であることが判明した。

同時に使用すべきマグネシウム有機化合物(Ib)は、例えばジブチルマグネシウム、ジ

R'はフェニル基またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルフェニル基、特にメチル-フェニル基またはエチル-フェニル基を表わし、

R'は4個以下の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル基またはエチル基を表わし、

nは1または2の数を表わす]で示されるものであるような触媒系を使用する場合に特に十分な成果をもって実施することができることが判明した。

本発明による方法について詳細には、次のことを述べることができます：

重合法それ自体は、特徴を示す特殊性を配慮しながら実際に全ての関連せる常用の技術的形成において、例えば懸滴重合法としてあれ、特に乾燥相重合法としてあれ、非連続的、周期的または特に連続的方法として実施することができる。前述した技術的形成、換言すればチーグラー-ナッタ触媒系によりα-モノオレフィンを重合させる技術的変法は、刊行物および実地において十分に公知であり、したがってその

ヘキシルマグネシウムおよび特にブチルオクチルマグネシウムであることができる。

更に、使用すべきガス状塩素化剤(Ic)は、できるだけ乾燥しており純粋でなければならない；それは、塩素または特に塩化水素からなる。

助剤として使用される液状の不活性炭化水素は、通常触媒系もしくはそのチタン成分に対して有害であることなしにチーグラー-ナッタ型の触媒系のチタン成分と一緒にされるような種類の炭化水素であることができる。適当な炭化水素の例としては、次のものが挙げられる：ベンタシン、ヘキサン、ヘプタン、ベンジンおよびシクロヘキサン。

チタン成分(1)を得るために使用すべきアルカノール(II)は、市販のものであることができ；それは、有利には比較的高い純度を有しなければならない。良好に好適なのは、例えばエタノール、n-ブロビル-、イソブロビル-、n-ブチル-、イソブチル-または第三

ブチルアルコールであり；特に好適なのは、エタノールである。

チタン成分(1)を得るために同様に使用すべき四塩化チタン(Ⅲ)は、チーグラー-ナッタ触媒系の際に常用のものでなければならず；場合によっては四塩化チタンとの混合物で使用すべきエチルベンゾールは、できるだけ純粋で乾燥されていなければならぬ。

また、使用すべき、上記に詳細に定義されたフタル酸誘導体(Ⅳ)は、市販のものであることができ；それは、有利には高い純度を有していなければならぬ。本発明の目的に特に十分に好適なのは、フタル酸ジブチルエステルであることが判明したが；別のフタル酸ジアルキルエステルならびにフタル酸無水物およびフタル酸ジクロリドも適当である。

チタン成分(1)を得るために工程(1.4)で使用すべき炭化水素は、同様に常用のものであることができ；それは、有利には比較的高い純度を有しなければならぬ。

ルシランおよびジエトキシジトルイルシランが挙げられる。

本発明方法によれば、別のC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>- $\alpha$ -モノオレフィンの従量を有するプロパンの単独重合体および例えば二元または三元型の共重合体、またブロック共重合体を有利な方法で得ることができ、この場合コモノマーとして組合せするのに特に好適な $\alpha$ -モノオレフィンは、エテン、ブテン-1、4-メチルベンテン-1およびヘキセン-1であるが；例えば、n-オクテン-1、n-デセン-1およびn-ドデセン-1も適当である。

#### 実施例 1

##### チタン成分(1)の製造

差当たり、

(1.1) 第1工程で(1)担体材料を、(1a)2.0～4.5 μmの粒径、1.75 cm<sup>3</sup>/gの孔隙率および320 m<sup>2</sup>/gの表面積を有しあつ式:S1O<sub>2</sub>を有する微粒状珪酸ゲル、(1b)ブチル-オクチルマグネシウムおよび(1c)塩化水素から、

チタン成分を得ることは、簡単でありかつ当業者には説明を要せずに可能である。工程(1.1)、(1.2)および(1.3)については、そのつど生じる固体の単離は有利に吸引通過することによって行なわれることを専ら述べることができる。

(2) 前記式を有するアルミニウム成分(2)としては、関連せる常用の前記式で示されるものがこれに該当し；それは、詳細に論ずる必要がないような程度に刊行物および実地において十分に知られているものである。卓越した代表例としては、例えばトリエチルアルミニウムが挙げられる。

(3) 触媒系を完全にするシラン成分(3)は、殊にトリアルコキシ(アルキル)フェニルシランまたは前記式のジアルコキシジ(アルキル)フェニルシランである。卓越した代表例としては、トリエトキシトルイルシランを挙げることができ；さらに、例えばトリエトキシエチル-フェニルシラン、ジメトキシジトルイ

ます

(1.1.1) 第1の副工程で微粒状珪酸ゲル(1a)およびマグネシウム有機化合物(1b)をn-ヘプタン中で搅拌することにより絶えず混合しながら室温で一緒にし、その際量的に珪酸ゲル(1a)の珪素1.0モル部に対してマグネシウム有機化合物(1b)2.5モル部を使用し、かつ一緒にしたものを作り90℃の範囲内の温度で1.5時間保持し、次に

(1.1.2) 第2の副工程でガス状塩素化剤(1c)を搅拌することにより絶えず混合しながら100℃の範囲内の温度で第1の副工程で得られたものの中に導入し、その際量的にマグネシウム有機化合物(1b)1モル部に対して塩素化剤(1c)1.0モル部を使用し、全部を前記範囲内の温度で0.5時間放置し、この場合生じる固体相生成物、すなわち担体材料(1)を液相の分離下に単離するようにして製造し、その上、(1.2) 第2工程で固体相中間生成物を、(1)第1工程で得られた担体材料、(II)エタノール、

(Ⅲ)四塩化チタンおよび(N)フタル酸ジ-n-ブチルエステルから、まず

(1.2.1) 第1の副工程で担体材料(1)およびエタノール(日)をn-ヘブタン中で搅拌することにより絶えず混合しながら室温で一緒にし、その際量的に担体材料(1)のマグネシウム1モル部に対してエタノール(Ⅱ)3モル部を使用し、かつ一緒にしたものを80℃の範囲内の温度で1.5時間保持し、引続き

(1.2.2) 第2の副工程で四塩化チタン(Ⅲ)を第1の副工程で生じる反応混合物中に搅拌することにより絶えず混合しながら室温で導入し、その際量的に担体材料(1)のマグネシウム1モル部に対して四塩化チタン(Ⅲ)6モル部を使用し、引続きフタル酸-n-ブチルエステルを導入し、その際量的に担体材料(1)のマグネシウム1モル部に対してフタル酸エステル(N)0.30モル部(第1の副工程で得られたもの)を使用し、かつ一緒にしたものを120℃の範囲内の温度に2時間保持し、この場合生じる固体相

エチル 10ミリモル(n-ヘブタン中の1モルの溶液の形で)、シラン成分(3)としてのトリエトキシフェニルシラン 1ミリモル(n-ヘブタン中の1モルの溶液の形で)、水素 5N Lおよびおよび最後に上記チタン成分(1)100mg(△チタン0.07ミリモル)を30℃で供給する。反応器温度を10分間の内に70℃にもたらし、反応器圧力をこの時間でガス状プロパンを圧縮することにより28パールにもたらす。

元来の重合を絶えず搅拌しながら70℃および28パールで2時間実施し、その際使用された単體は連続的に新しいものに代える。

触媒成分(1)の生産性、ヘブタン可溶性含量(アイソタクチシティに対する尺度として)およびこの場合に得られる重合体の粒度分布は、次の表に纏められている。

#### 実施例 2

実施例1の場合と同様に実施するが、シラン成分(3)として同量のジメトキシジトルイルシランを使用する。

の中間生成物を液相の分離下に吸引通過することにより単離し、次に

(1.3) 第3工程で第2工程により得られた固體相の中間生成物を125℃の温度で2時間で塩化チタンを用いて連続的に抽出し、その際量的に第2工程で得られた固體相の中間生成物10重量部に対して四塩化チタン140重量部を使用し、その上生成された固體相中間生成物を通過することにより単離し、最後に

(1.4) 第4工程で第3工程により生成された固體相の生成物を、n-ヘブタンが実際に四塩化チタンをもはや吸収しなくなるまでn-ヘブタンで洗浄し、こうしてチタン成分(1)を得るようにして実施し；このチタン成分は、チタン3.5重量%、マグネシウム6.0重量%および塩素23重量%を含有する。

#### 重合

搅拌機を装備した10リットルの容積の鋼製オートクレーブにポリプロペン粉末50g、アルミニウム成分(2)としてのアルミニウムトリ

こうして得られた重合結果については、同様に次の表を参照のこと。

#### 比較試験

##### チタン成分の製造

欧州特許出願公開第0195497号明細書の実施例1の場合と同様に実施する。

チタン3.6重量%、マグネシウム4.4重量%および塩素1.6重量%を含有するチタン成分が得られる。

#### 重合

重合を実施例1の場合と同様に行なうが、実施例1に記載のチタン成分を用いず、前記チタン成分の同モル量を用いて行なう。

この場合得られた重合結果についても次の表を参照のこと。

表から認めることができるように、比較試験からの触媒成分は、本発明による実施例からの触媒成分の場合よりも本質的に僅かな生産性および立体特異性を有する。更に、粒度分布は、留ましくない大きさの粒子の範囲内に移動している。

代理人弁理士 田代蒸治

生産性 (PP/t/時 g)	ヘプタン可溶性 含量 (%)	粒度分布(mm)					製品中の 触媒量 (ppm)
		0.25	0.25-0.5	0.5-1	1-2	>2	
実施例1	10900	1.9	4.1	10.6	53	30.8	1.5
実施例2	13100	2.0	3.6	11.1	49	34.5	1.8
比較試験	3500	4.0	3.0	29.8	54	12.2	1.0

## 第1頁の続き

②発明者 ロルフ、ツォルク  
②発明者 ライナー、アレクサンダー、ヴエルナー  
②発明者 ギュンター、シュヴァイマー

ドイツ連邦共和国、6717、ヘスハイム、ゲールハルト・ハウプトマン・シュトラーセ、33  
ドイツ連邦共和国、6702、パート、デュルクハイム、ザリーネンシュトラーセ、143  
ドイツ連邦共和国、6701、フリーデルスハイム、フリードリヒ・ビーチュ・シュトラーセ、14